Einwirkung elektrochemisch entwickelten Chlors auf aromatische Kohlenwasserstoffe

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

CHARLES STEHELIN

AUS BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI FROBENIUS A. G.
1914

Einwirkung elektrochemisch entwickelten Chlors auf aromatische Kohlenwasserstoffe

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

CHARLES STEHELIN

AUS BASEL

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI FROBENIUS A.-G.
1914

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Dr. F. Fichter* und *H. Rupe.*

BASEL, den 24. April 1914.

H. Rupe, Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0141

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung.

I. Elektrolytische Chlorierung von Toluol 18
1. Toluol gelöst in Alkohol an Platinanoden 18
2. Toluol gelöst in Eisessig an Platinanoden 21
3. Toluol gelöst in Alkohol an Graphitanoden 21
4. Toluol gelöst in Eisessig an Graphitanoden 22
5. Chlorierung von Toluol in Gegenwart von Ferrichlorid . . 27
6. Chlorierung von Toluol in Gegenwart von Zinkchlorid . . . 27
7. Toluol in konz. Salzsäure suspendiert 28

II. Elektrolytische Chlorierung von Chlortoluolen 29
1. Elektrolytische Chlorierung der Mischung der beiden Monochlortoluole 29
2. Chlorierung von Orthochlortoluol 29
3. Chlorierung von Parachlortoluol 30
4. Elektrolyse von 2,4-Dichlortoluol 30
5. Elektrolyse von 2,4,5-Trichlortoluol 31

III. Chlorierung von Parachlorbenzylchlorid 32

IV. Elektrolyse von Parachlorbenzylalkohol 34

V. Elektrolyse von Parachlorbenzaldehyd 36
1. Parachlorbenzaldehyd an Graphitanoden 36
2. Parachlorbenzaldehyd an Platinanoden 36

VI. Elektrolyse der Monochlorbenzoesäuren 37
1. Orthochlorbenzoesäure 37
2. Parachlorbenzoesäure 37

VII. Elektrolyse von Chloranil 38

VIII. Elektrolyse von Hexachlorbenzol 39

IX. Elektrolytische Chlorierung von Nitrobenzol 40

X. Elektrolytische Oxydation von Parachlortoluol 41

XI. Elektrolytische Chlorierung des Benzols 43

XII. Kurze Zusammenstellung der Resultate 46

Einleitung.

Die elektrochemische Arbeitsweise besitzt eine Reihe von Eigenschaften, die sie von allen andern chemischen Methoden scharf unterscheidet. Zunächst erzielt der Strom die Wirkung, welche die chemische Arbeitsweise nur durch bestimmte Reagentien erreichen kann, lediglich durch Jonenentladungen, die in letzter Linie durch eine Energiequelle, sei es Wasser oder Kohle, besorgt wird. Die entladenen Jonen treten mit den in Lösung befindlichen organischen Körpern unter Bildung neuer Produkte zusammen. Am besten studiert sind einstweilen die Vorgänge, die sich an der Kathode abspielen. Man denke an das umfangreiche Gebiet der elektrolytischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper an Hand des Schemas von *F. Haber,* Z. Elch. *4.* 506—513. (1898) Z. ang. Ch. 433—439 (1900) Z. ph. Ch. *32.* 271—287 (1900) Z. Elch. Ref. *6.* 512 (1900). Die reine Sauerstoffwirkung ist der reinen Wasserstoffwirkung in jeder Beziehung vergleichbar. Die grosse Empfindlichkeit der Kohlenstoffverbindungen gegen Sauerstoff, die leicht zu völliger Zerstörung führt, und die grosse Anzahl von Oxydationsphasen, welchen jedes Molekül, vom leisen Eingriff bis zur Verbrennung unterworfen sein kann, erschweren indes den Einblick in die elektrolytische Saurestoffwirkung sehr. Ein weiteres komplizierendes Moment ist die Verschiedenheit der möglichen Jonenwirkungen. Während an der Kathode die Reaktion schliesslich stets auf eine Sauerstoffentziehung oder Wasserstoffanlagerung herauskommt, ist an der Anode die Zahl der möglichen Reaktionen eine ungleich grössere. Denn jedes Atom, das zu substituieren vermag, kann an der Anode in den reaktionsfähigen Zustand treten und so treffen wir häufig substituierende und oxydierende Prozesse zugleich. Betrachten wir nun einmal die Einführung von Halogen, also eine Substitutionsreaktion, wie sie elektrochemisch verwirk-

licht werden kann. Es gelang durch Benützung von anorganischen Halogenverbindungen als Elektrolyte Halogene an der Anode in organische Körper einzuführen. So stellten *K. Elbs* und *Herz*, Z. Elch. 4. 113 (1897) Jodoform dar bei der Elektrolyse einer alkalischen Kaliumjodidlösung, welche mit Alkohol versetzt war. Bromoform wurde aus Aceton erhalten, nach den Vorschriften von *E. Müller* und *R. Lœbe*, Z. Elch. *10*. 409 (1904). Nach dem D. R. P. No. 149,983 (1902) wird Indigo oder Indigweiss mit oder ohne Diaphragma in mit Bromwasserstoffsäure oder allenfalls mit Bromiden versetzter wässriger oder schwefelsaurer Suspension der Wirkung der Elektrolyse unterworfen und auf diese Art bromierter Indigo erhalten. Sogar jodierte Derivate des β-Naphtols, Resorcins und der Salicylsäure sollen dargestellt worden sein, durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Jodkalium und etwas Soda in Gegenwart der genannten organischen Stoffe.

Ein besonders interessantes Problem ist die elektrochemische Chlorierung von Toluol. Das Toluol ist das Schulbeispiel eines aromatischen Kohlenwasserstoffes mit fetter Seitenkette. Toluol reagiert mit Chlor je nach den Bedingungen verschieden: mit Chlorüberträgern in der Kälte wird der Kern substituiert, durch Behandeln mit molekularem Chlor in der Wärme wird die Seitenkette angegriffen. *J. B. Cohen*, *H. M. Dawson* und *P. F. Crosland*, Journ. chem. Soc. London *87*. 1034 (1905) haben durch elektrolytische Entwicklung von Chlor aus Salzsäure, über welcher sich eine Toluolschicht befand, in der Wärme fast ausschliesslich die beiden Chlortoluole und kein Benzylchlorid erhalten. Ihr Apparat bestand aus einer mit einem Rückflusskühler versehenen Kochflasche, in welcher zwei Kohlenstäbe als Elektroden in siedende starke Salzsäure eintauchten. Die Chlorentwicklung fand also in der wässerigen Salzsäure statt, und das Gas stieg dann in die Toluolschicht empor. Der Apparat erlaubte nicht eigentlich eine elektrolytische Chlorierung, denn das Toluol war nicht gelöst; man hätte vielleicht dasselbe Resultat erhalten, wenn man chemisch entwickeltes Chlorgas in siedende mit Toluol überschichtete Salzsäure eingeleitet hätte.

L. Bruner und *S. Czarnecki*, Bull. de l'Academie des Sciences de Cracovie (1909) 322, kritisieren das Verfahren der drei eng-

lischen Autoren ebenfalls in diesem Sinne. *Bruner* und *S. Czarnecki* stellte ihrerseits Versuche an über die elektrolytische Bromierung von Toluol, mit einer Emulsion von Toluol in Bromwasserstoffsäure, und mit Anoden aus Kohle oder aus Platin. Sie bemerkten einen wirksamen Einfluss des *Lichts* auf die Art der Substitution, insofern im Dunkeln auch in der Siedehitze fast ausschliesslich Kernsubstitutionen, in hellem Lichte aber auch in der Kälte bis zu 82% Seitenkettensubstitution eintrat. Dasselbe Resultat wurde erhalten mit direktem Bromzusatz *ohne* Elektrolyse, sodass also das ganze Phänomen mit der Elektrolyse keinen Zusammenhang hätte.

Aber auch gegen die Versuche von *L. Bruner* ist der Einwand zu erheben, dass die Reaktion gar nicht in Lösung, sondern in Suspension stattfand, und dass unter diesen Umständen nicht die direkte Wirkung der entladenen Jonen beobachtet werden kann. Dasselbe gilt von der Untersuchung von *H. Mühlhofer,* München 1905, Diss. v. D. Kgl. techn. Hochschule S. 26. Darum habe ich es mir von Anfang an zum Ziele gesetzt, eine Toluol*lösung* elektrolytisch zu chlorieren, und als Lösungsmittel einerseits Alkohol, anderseits Eisessig angewandt, d. h. Stoffe, die sich mit Toluol mischen und die durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas oder durch Zusatz von kleinen Mengen konz. Salzsäure die Möglichkeit der Entladung von Chlorionen und eine genügende Leitfähigkeit erzielen. Selbstverständlich ist Alkohol weniger geeignet als Eisessig, denn der Alkohol unterliegt selbst der Einwirkung des elektrolytisch entwickelten Chlors und macht es dadurch zum Teil unwirksam.

Auf einen möglichen Einfluss des Lichtes wurde keine Rücksicht genommen.

Auf welche Art man nun die elektrolytische Chlorierung des Toluols in Lösung vornimmt, sie führt in der ersten Stufe immer zu einem Gemisch von o- und p-Chlortoluol; ob Platinanoden oder Graphitanoden, ob Alkohol oder Eisessig angewandt wurde, die elektrolytische Substitution findet im *Kern* statt. Nur *C. G. Schluederberg*, Journ. of Phys. chem. *12.* 574; C. *I.* 65 (1909) hat bei Null Grad aus Toluol in Oettelscher Lösung (Mischung von konz. Kochsalzlösung mit konz. Schwefelsäure) Seitenkettensubstitution festgestellt.

Warum geht das Chlor in den Kern?

Man könnte zuerst an eine chlorübertragende Wirkung der Anoden denken. Es wäre nicht unmöglich, dass Platintetrachlorid an einer Platinanode intermediär entstände und als Ueberträger wirke. Doch wird weder von *A. G. Page*, Ann. *225.* 196 bis 211 (1884), noch von *Lothar Meyer,* J. pr. Ch. (2) *34,* 502 (1886) noch von *C. Willgerodt,* Journ. pr. Ch. (2) *39,* 465 (1889) das Platintetrachlorid unter den chlorübertragenden Chloriden erwähnt. Die Tatsache, dass eine Graphitanode gleich wirkt wie eine Platinanode, vernichtet aber jede Möglichkeit chlorübertragender Wirkung, denn die Chloride des Kohlenstoffs können niemals eine derartige Rolle spielen.

Die zweite Hypothese geht auf *L. Bruner,* Z. phys. Ch. *41.* 5 (1902) zurück, der die Kernsubstitution auf die Wirkung des *atomaren* Broms zurückführt, die Seitenkettensubstitution aber als Lichtreaktion auffasst und mit Brom-*Molekeln* formuliert *(L. Bruner* und *J. Dluska*, Bull. Acad. d. Sciences de Cracovie (1907) 691 bis 729). Auf meinen Fall angewandt würde dies heissen, dass das durch Entladung von Chlorionen entstehende *atomare Chlor* nur im Kern substituieren kann. Damit ist die gleiche Wirkung von Platin und von Graphitanoden für die erste Etappe der Chlorierung verständlich. *L. Bruner* hat später die Hypothese von der Wirkung des atomaren Halogens für den Fall der Chlorierung des Toluols wieder aufgegeben, weil er mit Recht die Versuche von *Cohen, Dawson* und *Crosland* nicht als eigentliche elektrolytische Chlorierung ansah. Mir scheint es aber, dass die Hypothese in sehr glücklicher Weise nicht nur für die elektrolytische Chlorierung, sondern auch für die elektrolytische Oxydation aromatischer Stoffe die Erklärung bietet, warum gerade die Kernwasserstoffatome angegriffen werden.

Das Verhältnis der bei der elektrolytischen Chlorierung von Toluol nebeneinander entstehenden Isomeren o- und p-Chlortoluol scheint ziemlich genau 1 : 1 zu sein. Darauf deutet auch die Tatsache, dass nach den bisherigen Angaben in der Literatur der eine Autor *(Cohen, Dawson* und *Crosland)* als Hauptprodukt p-Chlortoluol, der andere *(Mülhofer,* Diss. Tech. Hochschule München (1905) als Hauptprodukt (zu 70 %) o-Chlortoluol erhielt.

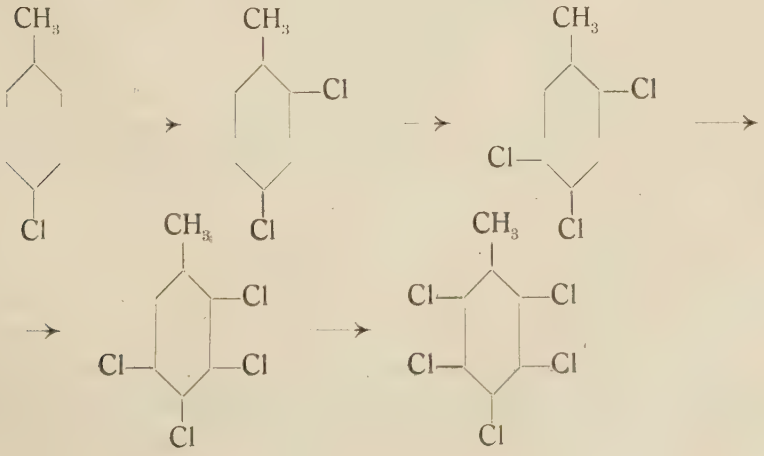
Bei der Verwendung von Platinanoden fand sich neben den beiden Monochlortoluolen im Produkte stets eine geringe Menge von *Hexachlorbenzol* C_6Cl_6, sogar wenn nur die zur Monochlorierung des vorhandenen Toluols nötige Strommenge zugeführt worden war. Die zweite Frage ist nun folgende: Auf welchem Wege gelangt man bei der Chlorierung von Monochlortoluol weiter und schliesslich bis zum Hexachlorbenzol? Bei welchem Zwischenprodukt wird die Seitenkette abgespalten?

Bei der experimentellen Beantwortung dieser Frage stösst man auf eine bei elektrolytischen Arbeiten häufig auftretende Schwierigkeit. Wenn ein Endprodukt auf einem weiten Wege über viele Stationen erreicht wird, lässt sich doch die Reaktion an den Zwischenstationen häufig nicht festhalten, weil das für den ersten Angriff nötige Elektrodenpotential so hoch liegt, dass die Reihe der Zwischenprodukte unaufhaltsam bis zum letzten, widerstandsfähigen Endglied durchlaufen wird. Es bleibt dann nichts übrig, als die möglichen Zwischenstufen einzeln der betreffenden elektrolytischen Operation zu unterwerfen und dabei zu untersuchen, ob das fragliche Endprodukt entsteht oder nicht.

Aus Monochlortoluol — ich beschränke mich der Einfachheit halber auf das p-Chlortoluol — könnten an einer chlorierend wirkenden Anode folgende Produkte entstehen.

A. durch weitere Chlorierung:

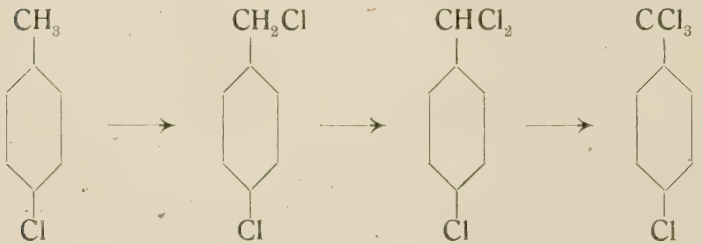
a. im Kern.



Wenn also die Chlorierung sich auch fernerhin ausschliesslich auf die Kernwasserstoffe beschränken würde, so müsste als Endprodukt *Pentachlortoluol* vom Schmelzpunkt 217° erhalten werden. Ich glaubte auch anfänglich, diesen Stoff unter den Händen zu haben, bis mich eine eingehende Untersuchung und Vergleichung mit ächtem Pentachlortoluol eines Besseren belehrte.

Ueberdies fand ich bei späteren Versuchen, dass die im Kern höher chlorierten Toluole bei der Elektrolyse unter gleichen Bedingungen wie Toluol nicht angegriffen wurden, wenigstens sicher kein Hexachlorbenzol lieferten.

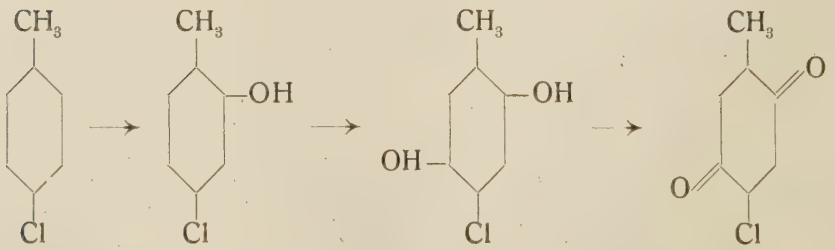
b. in der Seitenkette.



Von dieser Reihe gab schon das erste Glied, unter den gleichen Bedingungen wie Toluol chloriert, Hexachlorbenzol in reichlicherer Ausbeute.

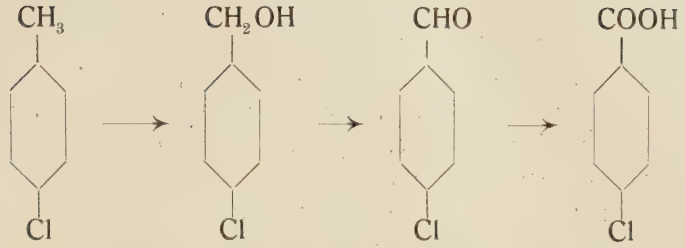
B. durch Oxydation,

a. im Kern.



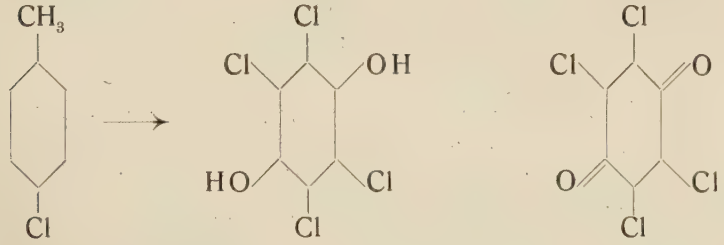
Eine derartige den Beobachtungen von *R. Stocker* über die elektrolytische Oxytation des Toluols in schwefelsaurer Suspension sich anschliessende Reaktionenfolge konnte ich nicht feststellen.

b. In der Seitenkette.

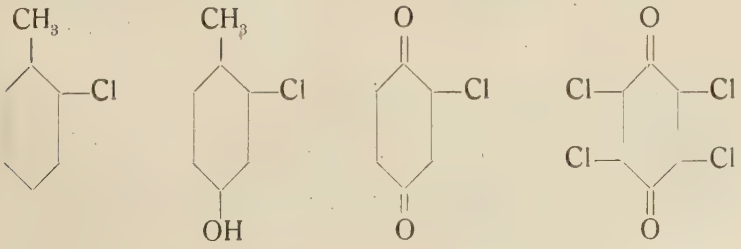


Die zwei letzten Glieder dieser Reaktionsfolge lassen sich leicht nachweisen, sie haben aber für die Bildung des Hexachlorbenzols *keine* Bedeutung, denn sie liefern ihrerseits bei der elektrolytischen Chlorierung kein Hexachlorbenzol.

C. Durch gleichzeitige Chlorierung und Oxydation.



Auch diese Reaktion lässt sich stets nachweisen. Da aber weder Chloranil bei der elektrolytischen Chlorierung Hexachlorbenzol, noch Hexachlorbenzol unter denselben Bedingungen Chloranil liefert, so ist es eine Parallelreaktion zur Hexachlorbenzolbildung. Die Bildung von Chloranil scheint beim o-Chlortoluol leichter zu verlaufen, als bei p-Chlortoluol, was unter Annahme folgender Zwischenglieder leicht verständlich erscheint.

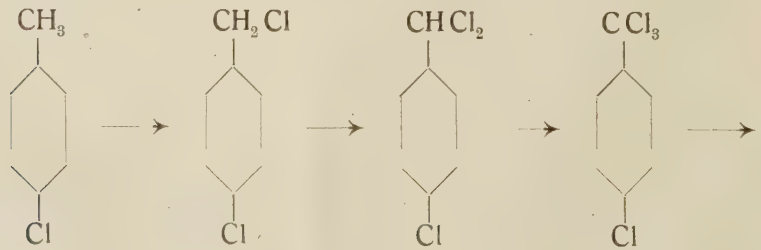


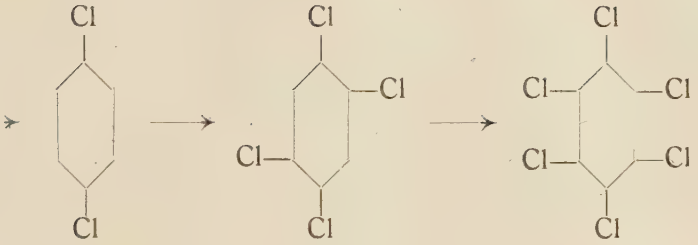
Alle meine Versuche zeigen also, dass nach dem Eintritt des *ersten Chloratoms in den Kern* das *zweite Chloratom in die Seitenkette* gehen muss und dass auf diesem Wege die weitere Chlorierung fortschreitet. Ein Versuch an Graphitanoden, die höheren Chlorierungsprodukte zu isolieren, führte durch zwei Beobachtungen zu demselben Resultat. Erstens gaben alle höheren Chlorierungsprodukte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat immer nur p-Chlorbenzoesäure, nie eine höher chlorierte Säure; alles über ein Atom Chlor hinaus substituierte Halogen sitzt also in der Seitenkette. Zweitens wurde die fraktionierte Destillation der Chlorierungsprodukte immer sehr erschwert durch Salzsäureentwicklung mit nachträglich eintretender Abscheidung von p-Chlorbenzoesäure. Es ist aber eine bekannte Tatsache, dass p-Chlorbenzalchlorid, $Cl\,C_6H_4CH\,Cl_2$, bei Gegenwart von Wasser erhitzt, sehr leicht unter Salzsäureabspaltung in p-Chlorbenzaldehyd übergeht *(Beilstein, Kuhlberg*, Ann. *146.* 327 (1868), und dass diese Reaktion besonders leicht beim Fraktionieren eintritt.

$$Cl\,C_6H_4.CH\,Cl_2 + H_2O = Cl\,C_6H_4.CHO + 2\,HCl.$$

Dass aus dem p-Chlorbenzaldehyd dann langsam an der Luft p-Chlorbenzoesäure entsteht, ist selbstverständlich.

Auf welcher Etappe bei der weiteren Chlorierung (nach A. b. Seite 12), die Abspaltung der Seitenkette erfolgt, habe ich nicht feststellen können. Es wäre ja denkbar, dass nach Ersatz sämtlicher Methylwasserstoffe durch Chlor die Seitenkette herausgeworfen und durch Chlor ersetzt würde; aus dem p-Dichlorbenzol müsste dann der Weg über das sym. Tetrachlorbenzol zum Hexachlorbenzol führen.

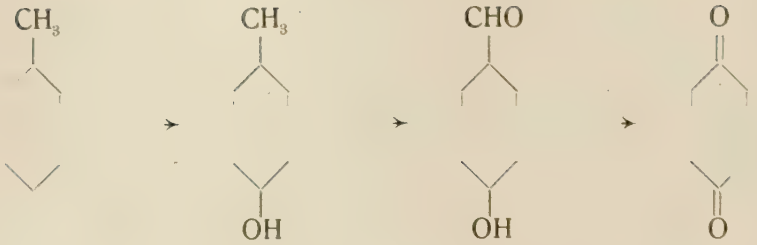




Es ist mir aber nicht gelungen, irgend eine experimentelle Stütze für die Hypothese, etwa durch den Nachweis von p-Dichlorbenzol oder vom sym. Tetrachlorbenzol zu finden.

Sehr bemerkenswert erscheint mir der Umstand, dass nur mit Hilfe von Platinanoden Hexachlorbenzol gewonnen wurde, während sein Nachweis bei Verwendung von Graphitanoden ganz unsicher ist. Genau wie bei den Oxydationen wirkt also das Platin auch bei der Chlorierung viel energischer als eine beliebige indifferente Anode; man kann die intermediäre Bildung höherer Platinchoride und deren katalytische Wirkung zur Erklärung heranziehen. Der Unterschied zwischen der Graphitanode und der Platinanode beruht aber nur in der viel grösseren Geschwindigkeit, mit der die Reaktion am Platin den ganzen Weg bis zum Endprodukt durchläuft; in der qualitativen Beschaffenheit der Zwischenstufen ist keine Wesensverschiedenheit festzustellen. Die Verschiedenheit des Effektes einer Platinanode und einer Kohlenanode ist ein Hinweis darauf, dass eine wirkliche elektrolytische Reaktion vorliegt und nicht eine bloss sekundäre Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Chlor auf den vorhandenen Kohlenwasserstoff. Ich möchte dies gegenüber der Auffassung von *R. G. Van Name* und *C. H. Maryott,* Amer. Journ. Science (Silliman) (4) *35.* 153; C. (1913) *I.* 1106, betonen.

Das Uebergreifen der Chlorierung vom Kern auf die Seitenkette erinnert sehr an die Resultate von *R. Stocker* über die elektrolytische Oxydation von Toluol, wo nach Eintritt eines Hydroxyls in p-Stellung zum Methyl die weitere Oxydation sofort die Seitenkette angreift und unter Chinonbildung entfernt:



Dem Chinon entspricht in der Reihe der Chlorierungsprodukte natürlich nicht das Dichlorbenzol, sondern das Hexachlorbenzol. Die oben entwickelte Hypothese über den Verlauf der Reaktion verlangt, dass die Einführung des ersten Chloratoms in p-Stellung zum Methyl ein Potential erfordert, das *mehr als genügt*, um sämtliche Zwischenstationen vom p-Chlorbenzylchlorid bis zum Hexachlorbenzol zu durchlaufen. Nur so ist das Auftreten von Hexachlorbenzol neben unangegriffenem Toluol bei den Versuchen mit Platinanode erklärlich. Bekanntlich entsteht auch bei chemischer Chlorierung bei rücksichtsloser Behandlung, aus Toluol schliesslich Hexachlorbenzol. *Ruoff.* B. *9.* 1483 (1876).

Die Versuche über die elektrolytische Chlorierung von Toluol wurden noch ergänzt durch Versuche mit Benzol, mit Nitrobenzol, durch elektrolytische Oxydation von p-Chlortoluol, wovon im experimentellen Teil die Einzelheiten zu finden sind. Etwas wesentlich Neues haben diese Versuche nicht gebracht, doch wurde durch ihren Verlauf die oben entwickelte Theorie über die elektrolytische Chlorierung noch gestützt.

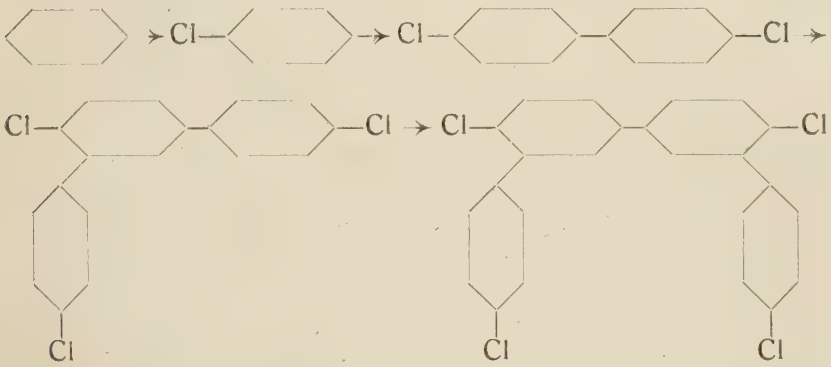
Ich darf nun aber diesen Teil nicht abschliessen, ohne einen wesentlichen Umstand zu erwähnen, der die Versuche über elektrolytische Chlorierung ausserordentlich erschwert: Ich meine die stets eintretende Verharzung der Kohlenwasserstoffe, die unter Umständen bedeutende Mengen des Ausgangsmaterials in ein einstweilen unkrystallisierbares Gemisch verwandelt, und oft zur Hauptreaktion wird.

Ich glaubte zuerst, die Verharzung sei der Empfindlichkeit der chlorierten Benzylalkohole gegen Säuren zuzuschreiben. In der Tat wird der p-Chlorbenzylalkohol wie der Benzylalkohol durch konz. Schwefelsäure augenblicklich verharzt, und da an der Anode

hohe Säurekonzentration herrscht, so muss diese Reaktion auch dort verlaufen. So würde verständlich, dass die Verharzung sowohl in Alkohol als in Eisessig eintritt.

Aber auch das Benzol verharzt zu einem grossen Teile bei der elektrolytischen Chlorierung, und dabei kann nicht ein benzylalkoholartiger Körper die Ursache der Erscheinung sein.

Es bleibt somit nur die Annahme, die Harzbildung erfolge auf Grund von Kondensationsreaktionen, welche der Diphenolbildung bei der elektrolytischen Oxydation vergleichbar sind und welche offenbar zu sehr komplizierten Körpern führen,



sodass das Gemisch der verschiedenen Produkte nicht mehr zur Krystallisation zu bringen ist.

I. Elektrolytische Chlorierung von Toluol.

1. Toluol gelöst in Alkohol an Platinanoden.

4,6 gr Toluol werden in 35 cm^3 Alkohol gelöst und 10 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Als Anodenraum dient eine kleine Tonzelle. Die Anode besteht aus einem Platinblech von 10 cm^2 Oberfläche, die Kathodenflüssigkeit bildet 2 n. Salzsäure und als Kathode dient ein Bleiblech. Die Temperatur während der ganzen Dauer der Elektrolyse ist 18 bis 20° C. Ich arbeitete nach der Gleichung

$$CH_3.C_6H_5 + 2\,Cl = C_7H_7Cl + HCl$$

und liess dementsprechend einen Strom von 1 Amp. während 160 Min. durch den Elektrolyten gehen.

Am Platinstreifen entsteht nach kurzer Zeit ein rotbraunes dickes Oel, das sich nach Unterbrechung des Stromes am Boden der Tonzelle als dickflüssige harzartige Schicht sammelt. Ich trennte das Oel im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit und unterwarf es der Destillation mit Wasserdampf. Im Destillationskolben blieb, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass keine flüchtigen Stoffe mehr übergingen, ein dicker rotbrauner Tropfen zurück, der beim Erkalten eine harte flache Scheibe bildete. Sie wurde vom überstehenden Wasser getrennt, mit heissem Wasser mehrere Male ausgewaschen, getrocknet und gepulvert. So erhielt ich ein rotgelbes amorphes Pulver, welches sich qualitativ als eine Chlorverbindung erwies. Es ist in Aether, Alkohol und den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. In Natronlauge löst es sich teilweise; das Gelöste fällt beim Ansäuren wieder sehr schmierig aus. Eine Chlorbestimmung in dem rohen Präparat ergab:

I. 0,2159 gr Substanz ergaben 0.2732 gr AgCl
II. 0.1965 gr „ „ 0.2618 gr „

Gefunden
I. Cl = 31,30 %
II. „ 33,11 %

Das Pulver wurde zur Reinigung verschiedene Male in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, wodurch seine Farbe etwas heller wurde. Eine dritte Analyse ergab:

III. 0,1442 gr Substanz ergaben 0,1530 gr Cl

Gefunden: III. Cl. = 26,25%

Ein polymolekulares Monochlortoluol resp. ein Abkömmling des Ditolyls oder des Tritolyls würde einen Chlorgehalt von 28,25% verlangen und etwa einer Formel wie

$$CH_3.C_6H_3Cl.C_6H_3Cl.CH_3$$

entsprechen.

Doch scheint die Annahme berechtigt, dass es sich hier nicht um ein einheitliches Produkt handelt.

Das Pulver, das in Aether leicht löslich ist, lässt sich mit einem Ueberschuss von Petroläther fällen, aber auch hiedurch kann es nicht in krystallinischer Form erhalten werden.

Ein Versuch, mit Permanganat zu oxydieren, ergab kein Resultat.

Bei einer späteren Untersuchung werde ich auf das gelbe Pulver zurückkommen.

Nach der oben erwähnten Destillation mit Wasserdampf findet sich in der Vorlage eine kleine Menge eines gelblichen Oeles. Dasselbe wird zuerst mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, und die alkalische Lösung dann mit Aether extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers bleibt ein gelblich-weisses Oel zurück, welches nochmals mit Wasserdampf destilliert wird. An den kalten Stellen des Kühlers setzen sich nun lange feine weisse Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol den unscharfen Schmelzpunkt 215 bis 218° aufweisen. Von dem ebenfalls übergehenden gelben Oel war zu wenig vorhanden, um es einer fraktionierten Destillation unterwerfen zu können.

Die Natriumkarbonatlösung wurde angesäuert und mit Aether extrahiert. Dabei erhielt ich eine kleine Menge krystallinischer Krusten vom Schmelzpunkt 230°, offenbar p-Chlorbenzoësäure, die in reinem Zustand bei 243° schmilzt.

Ein Zweifel an der Identität ist ausgeschlossen, weil keine einzige sonstige chlorierte Benzoësäure einen so hohen Schmelzpunkt erreicht; die höchstschmelzende ausser der p-Chlorbenzoësäure ist die 3, 4, 5-Trichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 203°.

Die im Scheidetrichter vom rotbraunen Oel getrennte Anodenflüssigkeit wird zum Zweck des Nachweises von Aldehyden mit Natriumacetat bis zur essigsauren Reaktion vermischt und mit einigen Tropfen Phenylhydrazin versetzt. Nach längerem Stehen tritt eine gelbbraune Fällung auf, die indes noch sehr unrein ist und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Doch gelang mir bei anderen später zu beschreibenden Versuchen der Nachweis des p-Chlorbenzaldehyds besser. Versuche ohne Diaphragma zeigten keinen Unterschied in den erhaltenen Produkten und so arbeitete ich in der Folgezeit bei sonst gleicher Anordnung wie im eben beschriebenen Versuche stets ohne Tonzelle. Das bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene weisse, in Nadeln krystallisierende Produkt schied sich manchmal auch beim Stehen über Nacht auf der Oberfläche der Flüssigkeit neben harzigen Oeltröpfchen in Form langer feiner Kryställchen aus. Sie wurden abgehoben und herausgefischt und mit Hilfe von Alkohol und Eisessig, in welchem das Harz ziemlich leicht, die Krystalle aber schwer löslich sind, gereinigt. Der Schmelzpunkt lag dann bei 217—219°, war aber noch nicht glatt. Die Krystalle sind im Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. In Alkohol und Eisessig lösen sie sich ziemlich schwer, in Aether und Benzol aber leicht. Sie geben bei der Beilstein'schen Probe eine intensive Chlorreaktion. Es muss sich also um ein festes Chlorierungsprodukt des Toluols handeln. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle ist durch das hartnäckig anhaftende Harz heruntergedrückt. Erst nach 11-maligem Lösen in Benzol und Wiederfällen mit Alkohol, stieg der Schmelzpunkt bis auf 226°, womit die Möglichkeit des Vorliegens von Pentachlortoluol ausgeschlossen wird. Eine Chlorbestimmung nach der Methode von *Carius* bestätigte denn auch die Identität des Chlorierungsproduktes mit Hexachlorbenzol.

Analyse des Hexachlorbenzols C_6Cl_6.

0,1892 gr Substanz ergaben 0,5702 gr AgCl.

Gefunden	Berechnet
Cl = 74,55 %	74,71 %

Das Pentachlortoluol $C_7H_3Cl_5$, würde einem Chlorgehalt von nur 67,07 % verlangen. Seine äusseren Eigenschaften sind aber dem Hexachorbenzol sehr ähnlich, so dass eine Unterscheidung

der beiden Präparate nicht eben leicht ist. Ich habe mir das Präparat zum Vergleich aus Toluol chemisch hergestellt und fand seine Eigenschaften und Zusammensetzung in Uebereinstimmung mit den Literaturangaben.

2. Toluol gelöst in Eisessig an Platinanoden.

J. H. James, Journ. Am. Chem. Soc. *21.* 889 (1899), der mit in Alkohol gelöstem Toluol Oxydationsversuche gemacht hatte, erhielt ganz untergeordnete Resultate, dazu bemerkt *K. Elbs,* Jahrb. d. Elektrochemie VI. 382 (1899): „Bei solchen Versuchen, mit Alkohol als Lösungsmittel, werden wertvolle Ergebnisse von vornherein ausgeschlossen sein, denn man kann doch nicht eine ausgiebige Oxydation eines gelösten Körpers erwarten, wenn man dem Anion zum Angriff eine so leicht oxydierbare Substanz, wie der Alkohol ist, darbietet." Ich wählte darum im folgenden Versuche Eisessig als Lösungsmittel, und löste in 500 cm^3 desselben 23 gr Toluol auf. Der Eisessig war mit Salzsäuregas gesättigt und es wurde ihm ausserdem, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu steigern, 50 cm^3 konz. Salzsäure zugesetzt. Wiederum arbeitete ich ohne Tonzelle. Als Anode diente ein U-förmig gebogenes Platinrohr von 22 cm^2 Oberfläche, welches mit Wasser gekühlt wurde. Auch bei diesem Versuche arbeitete ich nach der Gleichung

$$C_6H_5.CH_3 + 2\,Cl = C_7H_7Cl + HCl.$$

Die Stromdichte an der Anode betrug 0,2 Amp/cm^2. Nach Beendigung des Versuches wurde der Elektrolyt mit Soda alkalisiert und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Aus der kleinen Menge von Oel, das übergeht, krystallisiert in langen weissen Nadeln ein Körper, der nach oft wiederholtem Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol den Schmelzpunkt 226° aufwies und durch einen Mischschmelzpunkt mit reinem Hexachlorbenzol (Kahlbaum) sich als solches identifizieren liess. p-Chlorbenzoësäure und p-Chlorbenzaldehyd wurden bei diesem Versuche nicht aufgefunden. Dagegen war Harz in beträchtlicher Menge vorhanden, ca. 24% des angewandten Toluols.

3. Toluol gelöst in Alkohol an Graphitanoden.

4,6 gr Toluol werden in 35 cm^3 Alkohol gelöst und 10 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Als Anodenmaterial verwandte ich

Graphitstäbe von der International Acheson Graphite Company. Auch hier wurde von einem Diaphragma abgesehen. Ich arbeitete nach der Gleichung

$$C_6H_5.CH_3 + 2\,Cl = C_7H_7Cl + HCl.$$

mit einer Anodenstromdichte von 0,04 Amp/cm². Es schied sich am Boden des Gefässes ein gelbes schweres Oel ab. Schliesslich wurde aus dem Elektrolyten durch Fällen mit Wasser das noch unangegriffene Toluol und eventl. gelöstes Reaktionsprodukt gefällt. Um Säuren zu entfernen, wurde mit Natriumkarbonatlösung ein paar Mal geschüttelt, und dann mit Aether die indifferenten Stoffe extrahiert. Das Aetherextrakt wurde getrocknet, das Oel vom Aether befreit und fraktioniert. Die Hauptfraktion ging bei 155 bis 165° über, und bestand demnach aus Monochlortoluolen. Nach nochmaliger Rectification wurde das Oel nach den Angaben von *O. Emmerling,* B. *8.* 880 (1875) mit Permanganat oxydiert, 5 gr wurden mit dem dreifachen Gewicht Kaliumpermanganat in wässriger Lösung am Rückflusskühler gekocht. Ich verwandte als Gefäss mit Vorteil einen Blechtopf, weil Glaskolben durch das unvermeidliche Stossen des abgeschiedenen Mangandioxyds oft zertrümmert werden. Nach Entfärbung der Lösung wurde der Niederschlag vom Braunstein abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat angesäuert. Die erhaltenen Chlorbenzoësäuren wurden abfiltriert und dann getrennt, indem ja die p-Chlorbenzoësäure auch in heissem Wasser sehr schwer, die o-Verbindung dagegen leicht löslich ist. Ich erhielt

57,3% o-Chlorbenzoësäure vom Schmelzp. 134°
und 42,7% p-Chlorbenzoësäure „ „ 243°

4. Toluol gelöst in Eisessig an Graphitanoden.

Um genügendes Material zur fraktionierten Destillation zu bekommen, wurden 92 gr Toluol in 1 Liter Eisessig der mit Salzsäuregas gesättigt war, gelöst, dann noch 100 cm³ konz. Salzsäure zugegeben, und nun in einem grossen Stutzen ohne Tonzelle elektrolysiert. Als Anodenmaterial benützte ich vier Graphitstäbe, als Kathode diente ein Platinblech. Die Stromdichte an der Anode betrug 0,05 Amp/cm². Nach verschiedenen Vorversuchen, wobei auf ein Mol Toluol 2, 3, 4 oder 6 Atome Chlor entwickelt wurden,

fand ich, dass 3 Atome Chlor die günstigsten Ergebnisse lieferten. Mit 6 Atomen Chlor entstand statt eines Oeles ein graues zähes Harz, aus welchem sich nichts Einheitliches isolieren liess. Die Temperatur des Elektrolyten wurde durch Kühlung nahe an Zimmertemperatur gehalten. Ich erhielt durch Fällen mit Wasser 90 gr eines gelben Oeles. Es wurde oftmals mit kleinen Portionen Natriumkarbonatlösung geschüttelt, die alkalischen Extrakte wurden angesäuert und gaben bei der Extraktion mit Aether eine Säure vom Schmelzpunkt 243°, also p-Chlorbenzoësäure. Das von der Säure befreite Oel wurde dann mit Bisulfitlösung geschüttelt, um vorhandenen Aldehyd zu binden. Die Bisulfitlösung wurde im Scheidetrichter vom Oel getrennt, mit Soda alkalisch gemacht und der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben und mit Aether extrahiert. Ich erhielt eine kleine Menge (0,3 gr) weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 47,5°; der Stoff gab mit Phenylhydrazin ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 127°. Alle Beobachtungen beweisen, dass es sich um den p-Chlorbenzaldehyd handelt, der durch elektrolytische Oxydation aus p-Chlortoluol entstanden ist. Das gelbe Oel wurde nach der Entfernung von Säuren und Aldehyden fraktioniert destilliert. Gleich beim Anfang der Operationen bemerkt man eine Anhäufung der Substanz zwischen 154° und 166°, also in der Gegend des Siedepunktes der beiden Monochlortoluole. Eine Chlorbestimmung in der Fraktion vom Siedepunkte 155° bis 160° erfolgte nach der Methode von *Carius*.

0,2415 gr Substanz ergaben 0,2687 gr AgCl

Gefunden	Berechnet für Monochlortoluole
Cl = 27,53%	28,02%

Diese Fraktion enthält also Monochlortoluole.

5 gr aus einer Portion vom Siedepunkt 155—160° werden nach *O. Emmerling*, B. *8*. 880 (1875), mit Permanganat oxydiert. Um etwa im Braunstein zurückgehaltene Substanz nicht zu verlieren, wurde der Niederschlag abfiltriert und in Bisulfit gelöst, wobei Chlorbenzoësäuren und unangegriffene Chlortoluole getrennt werden konnten. Die Trennung der erhaltenen Säuren ergab

55,5% o-Chlorbenzoësäure
44,5% p-Chlorbenzoësäure

5 gr der nächsthöheren Fraktion vom Siedepunkt 160—165° wurden ebenfalls oxydiert, ich erhielt daraus

33% o-Chlorbenzoësäure
67% p-Chlorbenzoësäure

Demnach fand die Monochlorierung bei meinen Versuchen so statt, dass beide Chlortoluole ungefähr in gleich grosser Menge gebildet werden. Wenn auch im Vorlauf noch etwas o-Verbindung, in den höheren Fraktionen noch etwas p-Verbindung verloren ging, so scheint doch das Verhältnis, wenn man noch berücksichtigt, dass infolge der grösseren Schwerlöslichkeit der p-Chlorbenzoësäure leicht von dieser etwas zu viel gefunden wird, bei 1 : 1 zu liegen. *Mühlhofer*, Diss. München (1905), fand bei der Elektrolyse von 250 cm^3 Salzsäure bei Gegenwart von 20 gr Toluol ein bei 150—160° siedendes Produkt, welches nach Oxydation mit Permanganat 70% o- und 30% p-Verbindung gab.

Cohen, Dawson und *Crosland*, Jour. Chem. Soc. *87*. 1034 (1905), fanden bei einer Elektrolyse von konz. Salzsäure, auf welcher eine Schicht Toluol schwamm, nach der Oxydation einer Fraktion vom Siedepunkt 150—156° 10% o- und 90% p-Verbindung. Die nächsthöhere Fraktion, also von 156° an aufwärts, ergab 30% o- und 70% p-Verbindung. Eigentümlich dabei erscheint, dass eine höhere Fraktion, die doch weniger o-Verbindung enthalten sollte, (da Orthochlortoluol [155°] niederer siedet als Parachlortoluol [162°]), bei der Oxydation mehr Orthosäure gibt.

Mühlhofer		Cohen		Stehelin	
	70% o —		10% o —		55% o—
150—160°	———	150—156°	———	155—160°	
	30% p.—		90% p.—		45% p.—
			30% o —		32% o—
		über 156°	———	160—165°	
			70% p. —		68% p.—

Die Versuche dieser Tabelle wurden alle an Kohlen oder Graphitelektroden ausgeführt.

Die nächsthöhere grössere Fraktion siedete zwischen 194° und 207°. Ich war anfänglich der Meinung, es handle sich um Dichlortoluole. Die Fraktion wurde gleich wie oben beschrieben mit Permanganat oxydiert; es resultierte dabei eine Säure, welche bei 243° schmolz und der p-Chlorbenzoësäure entsprach. Der Erfolg dieses Oxydationsversuches beweist, dass ich es nicht mit Dichlortoluolen zu tun hatte, denn diese könnten keine Monochlorbenzoësäure geben. Und der Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Dichlorbenzoësäure liegt bei 203—204°.

Eine weitere Fraktion vom Siedepunkt 210—215° wurde ebenfalls mit Permanganat oxydiert. Die Säure die erhalten wurde, schmolz aber wieder bei 243°.

Analyse der Parachlorbenzoësäure.

I. 0,1250 gr Säure ergaben 0,1015 gr AgCl
II. 0,1930 gr „ „ 0,1725 gr AgCl

Gefunden	Berechnet
I. Cl = 20,09%	Cl = 22,65%
II. Cl = 22,11%	

Auch diese Oxydation zeigt klar, dass keine Dichlortoluole vorhanden waren.

In den Fraktionen zwischen 210° und 260° schieden sich beim Stehen immer wieder weisse Krystalle ab, die abfiltriert, getrocknet und umkrystallisiert den Schmelzpunkt 243° der p-Chlorbenzoësäure zeigten. Die Aldehyde, welche durch Oxydation an der Luft eine Säure hätten bilden können, waren von Anfang an durch Ausschütteln mit Bisulfitlösung entfernt worden. Aber während des Fraktionierens ging mit den höhersiedenden Destillaten stets eine Salzsäurewolke über, deren Entwicklung bei 200° ihren Anfang nahm und während der ganzen Operation bis 260° fortdauerte. Aus diesen Gründen nehme ich das Vorhandensein eines in der Seitenkette chlorierten Toluols an, das sich bei höherer Temperatur infolge der Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit zersetzt.

Wenn wir die Siedepunkte dieser Verbindungen ansehen, so finden wir als möglich das p-*Chlorbenzylchlorid* Siedepunkt 213° bis 214°, *Jackson, Field, B. 11.* 904 (1878).

Zwei Analysen der Fraktion 210—215° ergaben zwar übereinstimmende Zahlen, die aber wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen etwas zu niedrig liegen.

Analyse.

I. 0,0623 gr lieferten 0,1072 gr AgCl
II. 0,2803 gr „ 0,4831 gr AgCl

Gefunden	Berechnet für $C_6H_4ClCH_2Cl$
I. Cl = 42,57 %	Cl = 44,06 %
II. Cl = 42,63 %	

Aus den Oelfraktionen konnten keine einheitlichen Körper isoliert werden.

Fraktion 235—240° enthielt 40 % Cl
„ 245—250° „ 50 % Cl

Aus diesen Zahlen lassen sich keine bestimmten Schlüsse ziehen. Das p-Chlorbenzalchlorid siedet bei 234° und enthält 54 % Cl; das p-Chlorbenzotrichlorid siedet bei 245° und enthält gar 61 % Cl.

Das p-Chlorbenzalchlorid würde, wie im theoretischen Teil ausgeführt, die Chlorwasserstoffgasentwicklung erklären, bei seiner Hydrolyse entstände p-Chlorbenzaldehyd von Siedepunkt 213—214°, der einen viel niedrigeren Chlorgehalt aufweist, womit das Manko im Chlorgehalt erklärt würde. Der Aldehyd seinerseits, dem zwar grosse Beständigkeit nachgerühmt wird, könnte durch Oxydation an der Luft die immerwährende Erzeugung von p-Chlorbenzoësäure verursachen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich die Tatsache, dass das erste Chloratom in den Kern tritt, und zwar teils in Ortho- teils in Para-Stellung zur Methylgruppe; ein zweites Chloratom findet keinen Eingang in den Kern mehr, sondern wird in der Seitenkette eintreten müssen. Wie viele Chloratome aber in der Seitenkette zu substituieren vermögen, lässt sich nicht genau angeben. Da keine Benzoësäure, sondern nur p-Chlorbenzoësäuren gefunden wurde, so muss also zuerst ein Chlor in den Kern eintreten und dann erst vollziehen sich parallel nebeneinander *Oxydation* und *Chlorierung* in der Seitenkette.

Die erste Etappe der Oxydation in der Seitenkette, der p-Chlorbenzylalkohol, liess sich nicht nachweisen, vielleicht entsteht also der p-Chlorbenzaldehyd nicht über den p-Chlorbenzylalkohol, sondern aus dem p-Chlorbenzalchlorid durch Verseifung.

5. Chlorierung von Toluol in Gegenwart von Ferrichlorid.

Ich versuchte, Toluol bei Gegenwart von Ferrichlorid zu chlorieren, in der Meinung, dass durch die Gegenwart eines Chlorüberträgers die elektrolytische Chlorierung begünstigt würde.

16 gr Toluol wurden in 170 cm^3 Alkohol gelöst und zu der Flüssigkeit 120 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Der Anodenflüssigkeit wurden 2 gr Ferrichlorid beigefügt. Anode war ein Platinblech von 10 cm^2 Oberfläche; die Stromdichte betrug 0,2 Amp/cm^2. Ich berechnete die Strommenge nach der Gleichung

$$CH_3.C_6H_5 + 10Cl = C_7H_3Cl_5 + 5\,HCl$$

Ein rotbraunes Oel setzte sich am Boden der Tonzelle. Nach der Destillation mit Wasserdampf wurde das Destillat mit Aether ausgezogen. Im Oele schieden sich bald weisse Nadeln und gelbe Blättchen ab. In heisser Natronlauge waren die gelben Blättchen unter Rotfärbung leicht löslich, und nach einigem Stehen krystallisierte das Natriumsalz der Chloranilsäure aus. Die in Natronlauge ungelösten weissen Nadeln wurden abgesaugt und umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 226° des Perchlorbenzols. Bei diesem Versuche wurde das Platinblech stark angegriffen. Das Ergebnis des Versuches war die Bildung von Hexachlorbenzol und von Chloranil, das hierbei zum ersten Mal in nachweisbarer Menge gefasst wurde. Aber der Zusatz von Ferrichlorid hatte keinen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Chlorierung ausgeübt.

6. Chlorierung von Toluol bei Gegenwart von Zinkchlorid.

2 gr Toluol wurden in 150 cm^3 Eisessig, welches mit Salzsäuregas gesättigt war, gelöst und 100 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. 5 gr Zinkchlorid wurden dem Elektrolyten beigefügt. Auch hier arbeitete ich nach dem Ansatz, auf *ein* $CH_3C_6H_5$ 10 Chloratome einwirken zu lassen. Der Elektrolyt wurde mit Wasser gefällt. Aus den wenigen Oeltröpfchen krystallisierten einmal weisse feucht schimmernde Blättchen, die bei 65° schmolzen. Bei

Wiederholung des Versuchs liess sich der Körper nicht mehr finden. Den Zusatz des Zinkchlorids hatte ich versucht, um durch ein leichtlösliches Chlorid die Leitfähigkeit und den Chloriongehalt des Elektrolyten zu erhöhen. Ein Erfolg war aber nicht eingetreten.

7. Toluol in konzentrierter Salzsäure suspendiert.

Ich elektrolysierte 23 gr Toluol, die in 160 cm^3 konz. Salzsäure suspendiert waren. Als Anode diente ein U-förmig gebogenes gekühltes Platinrohr, durch welches die Temperatur des Anodenraumes reguliert wurde. Im Kathodenraum befand sich 2. n. Salzsäure; die Stromstärke betrug 10 Amp., die Stromdichte also 0,5 Amp/cm^2. Ich arbeitete nach dem Ansatz $C H_3 C_6 H_5 + 20 Cl$.

Das gebildete Oel wurde mit Soda geschüttelt. Beim Ansäuren der alkalischen Lösung erhielt ich wieder die Säure vom Schmelzpunkt 243°, und nach dem Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung liess sich der p-Chlorbenzaldehyd vom Schmelzpunkt 47,5° isolieren, der durch sein Hydrazon vom Schmelzpunkt 127° identifiziert wurde. In dem von Säuren und Aldehyd befreiten Oel fanden sich die Mono-Chlortoluole. Perchlorbenzol wurde bei dieser Elektrolyse nicht gebildet. Das erklärt, warum die bisherigen Arbeiten über elektrolytische Chlorierung des Toluols (*Cohen* etc., *Mühlhofer* u. A.) das Perchlorbenzol nicht enthalten.

II. Elektrolytische Chlorierung von Chlortoluolen.

Um das Eintreten weiterer Chloratome untersuchen zu können, habe ich die aus den Elektrolysen gewonnenen Monochlortoluole von Neuem der Einwirkung des elektrolytisch entwickelten Chlors ausgesetzt.

1. Elektrolytische Chlorierung der Mischung der beiden Monochlortoluole.

10 gr Monochlortoluol-Gemisch wurden in 160 cm^3 Alkohol gelöst und 20 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Die Stromstärke betrug 4 Amp. Als Anode verwandte ich ein Platinblech von 10 cm^2 Oberfläche, die Stromdichte war also 0,4 Amp/cm^2, den Kathodenraum füllte 2. n. Salzsäure. Ich arbeitete nach dem Ansatz

$$CH_3.C_6H_4Cl + 20\ Cl$$

also mit gewaltigem Chlorüberschuss. Der Elektrolyt wurde mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein gelbliches Oel über, aus welchem nach dem Extrahieren mit Aether und Trocknen weisse Nadeln und gelbe Blättchen krystallisierten. Die weissen Nadeln waren in Natronlauge unlöslich und zeigten nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 226°, es handelte sich also um Perchlorbenzol; die gelben Blättchen waren Chloranil. Um entscheiden zu können, ob der Weg zum Hexachlorbenzol über o- oder p-Chlortoluol führt, oder gleich über beide, wurden Parallelversuche mit reinen *Kahlbaum'schen* Präparaten ausgeführt.

2. Chlorierung von Orthochlortoluol.

5 gr o-Chlortoluol vom Siedepunkt 155° wurden in 100 cm^3 Alkohol gelöst und 20 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Als Anode benutzte ich wie oben ein Platinblech von 10 cm^2 Oberfläche, mit einer Stromstärke von 4 Amp, also einer Stromdichte von 0,4 Amp/cm^2. Im Kathodenraum befand sich 2. n. Salzsäure. Ich arbeitete nach dem Ansatz 20 Cl auf 1 Mol o-Chlortoluol. Der Elektrolyt wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Im Destillationskolben blieb ein gelbliches Harz zurück. Das

Destillat wurde mit Aether extrahiert, der Aether getrocknet und abdestilliert. Aus dem öligen Rückstande krystallisierten weisse Nadeln und gelbe Blättchen. Die gelben Blättchen wurden wie oben durch Natronlauge entfernt, die zurückbleibenden weissen Krystalle abgesaugt und umkrystallisiert. Sie zeigten den Schmelzpunkt 226° des Perchlorbenzols. Ich erhielt 0,07 gr oder 0,63% der theoretischen Stoffausbeute.

3. Chlorierung von Parachlortoluol.

5 gr p-Chlortoluol vom Siedepunkt 162° wurden in 100 cm^3 Alkohol gelöst und 20 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Als Anode diente wie oben ein Platinblech, die Stromstärke betrug 4 Amp. Die Behandlung des Elektrolyten war gleich wie bei o-Chlortoluol. Im öligen Rückstand fanden sich *nur weisse Nadeln.* Die auf einem Tonteller abgepressten Krystalle wurden mit Natronlauge gekocht, es trat keine Rotfärbung auf, die auf Anwesenheit von Chloranil deuten würde. Nach Reinigung der weissen Nadeln fand ich 0,1 gr Krystalle, die 0,90% der theoretischen Ausbeute an Perchlorbenzol betragen. Ein Rest gelben Harzes blieb im Destillierkolben zurück.

4. Elektrolyse von 2,4-Dichlortoluol.

2,6 gr 2.4-Dichlortoluol vom Siedepunkt 194°, dargestellt nach *E. Seelig,* Ann. *237.* 162 (1887), werden in 100 cm^3 Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, gelöst und 20 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Der Elektrolyt wird nach dem Durchleiten von 519 Amp. Min. zur Entwicklung von 20 Cl auf ein Mol $C_7H_6Cl_2$ mit Wasser gefällt. Es scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches mit Wasserdampf destilliert wird. Im Destillationskolben bleibt ein gelbes Harz zurück, das chlorhaltig ist. Das übergegangene Oel wird mit Natronlauge geschüttelt. Die alkalische Flüssigkeit erhält schwach rötliche Farbe. Das gelbe Oel ist zum grössten Teil unangegriffenes 2,4-Dichlortoluol. Es konnte nicht eine Spur von Hexachlorbenzol gefunden werden, ein Beweis dafür, dass der Weg vom Monochlortoluol nicht über die höheren Kernsubstitutionsprodukte führt.

5. Elektrolyse von 2,4,5-Trichlortoluol.

5 gr 2,4,5-Trichlortoluol vom Schmelzpunkt 82°, dargestellt nach *E. Seelig,* Ann. *237.* 162. (1887), werden in 300 cm³ Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, gelöst und 20 cm³ konz. Salzsäure zugegeben. Ich arbeitete nach dem Ansatz 20 Cl auf 1 Mol $C_6H_2Cl_3CH_3$, also mit einem gewaltigen Chlorüberschuss. Der Elektrolyt wurde mit Wasser zersetzt; es schieden sich sofort Flocken ab. Diese wurden abfiltriert und als vollkommen unangegriffenes Trichlortoluol erkannt, von dem 3,6 gr zurückgewonnen wurden. Eine weitere Chlorierung trat auch in diesem Falle nicht ein; auf alle Fälle war im Produkt keine Spur von Hexachlorbenzol.

III. Chlorierung von Parachlorbenzylchlorid.

Dieses Produkt wurde dargestellt nach *F. Beilstein und Kuhlberg,* Ann. *146.* 320 (1868). In reines bei 176° siedendes Benzylchlorid gibt man etwas Jod und leitet die erforderliche Menge Chlor ein; man wäscht das Reaktionsprodukt mit Kali und fraktioniert. So erhält man ein bei 213° siedendes Präparat.

Derselbe Körper entsteht, wenn man in zum Sieden erhitztes p-Chlortoluol die erforderliche Menge Chlor einleitet. Diese Methode ist der ersteren vorzuziehen; denn durch die Gegenwart von Jod entstehen regelmässig geringe Mengen jodierter Verbindungen, die dem Präparat äusserst hartnäckig anhaften. Wird aber reines p-Chlortoluol in der Siedehitze mit Chlor behandelt, so erhält man beim Fraktionieren ein bei 213° siedendes reines p-Chlorbenzylchlorid. Ich stellte mein Präparat darum auch nach der zweiten Methode dar.

5 gr p-Chlorbenzylchlorid vom Schmelzpunkt 29° wurden in 80 cm^3 Eisessig der wieder mit Salzsäuregas gesättigt war, gelöst und 20 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Als Anode benutzte ich ein U-förmig gebogenes Platinrohr; ich arbeitete ohne Tonzelle nach dem Ansatz: Auf ein Mol $CH_2ClC_6H_5$ 20 Cl Atome, mit einer Anodenstromdichte von 0,2 Amp/cm^2. Der Elektrolyt wurde dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether abdestilliert. Es blieb ein Gemisch von weissen und gelben Krystallen zurück, in welchem die weissen vorherrschten. Die Gesamtmenge der Krystalle wurden mit Natronlauge gekocht. Die gelben Blättchen des Chloranils lösten sich mit roter Farbe und es blieben die weissen Nadeln rein zurück. Sie wurden abfiltriert, ausgewaschen, in Benzol gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt, bis der Schmelzpunkt sich konstant bei 226° einstellte.

Analyse des Perchlorbenzols aus p-Chlorbenzylchlorid.
0,1707 gr Substanz lieferten 0,5146 gr Ag Cl

Gefunden	Berechnet für $C_6 Cl_6$
Cl = 74,58 %	Cl = 74,71 %

Dieser Versuch beweist, dass das p-Chlorbenzylchlorid ein normales Zwischenprodukt auf dem Wege von p-Chlortoluol zum Hexachlorbenzol darstellt.

IV. Elektrolyse von Parachlorbenzylalkohol.

Den Chlorbenzylalkohol, den ich zur Elektrolyse uud zu Reaktionen verwandte, stellte ich dar nach den Vorschriften von *F. Beilstein* und *Kuhlberg,* Ann. *147.* 345 (1869), nämlich durch anhaltendes Kochen von Parachlorbenzylchlorid mit einer Lösung von entwässertem Kaliumacetat in absolutem Alkohol; sobald sich die Menge des abgeschiedenen Kaliumchlorids nicht mehr vermehrt, destilliert man den Alkohol auf dem Wasserbade ab, und hebt die ölige Schicht des entstandenen p-Chlorbenzylacetats ab. Man trocknet über Calciumchlorid und rektifiziert; der reine Ester siedet konstant bei 240°. Dieses p-Chlorbenzylacetat, wird nun im zugeschmolzenen Rohr mit Amoniak auf 160° erhitzt, bis die Oelschicht sich nicht mehr vermindert. Das Produkt wird wieder mit Wasser ausgewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Oel erstarrt bald zu einer Krystallmasse, die man abpresst und durch Krystallisieren aus Wasser reinigt. Der Schmelzpunkt liegt nach den Angaben von *Beilstein* und *Kuhlberg,* Ann. *147.* 344. (1869), bei 66°, nach *J. Field,* Am. *2.* 88. (1880), bei 70,5°.

Ich führte zuerst einige Reaktionen mit dem so gewonnenen Alkohol aus.

1. Ich löste in Eisessig einige Krystalle des Alkohols und gab ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure dazu. Es trat eine leichte Trübung auf, die sich beim Erhitzen verstärkte, die Lösung scheidet beim Eingiessen in Wasser ein Harz ab.

2. Eine Messerspitze p-Chlorbenzylalkohols wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure benetzt. Sofort tritt Bildung eines weiss-rötlichen Harzes ein.

3. Einige Krystalle im Reagenzglas geschmolzen und destilliert färben blaues Lakmuspapier nicht.

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, dass p-Chlorbenzylalkohol wohl während der Elektrolyse verharzt, dass es aber nicht die Chlorwasserstoffentwicklung bei der fraktionierten Destillation der Elektrolysenprodukte erklären kann.

Für die Elektrolyse von p-Chlorbenzylalkohol wurde 1 Gramm in 120 cm^3 mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig aufgelöst und 20 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Ich verwandte eine Platinanode und arbeitete wieder ohne Tonzelle, nach dem Ansatz 20 Atome Chlor auf ein Mol $CH_2OH.C_6H_4Cl$. Aus dem Elektrolyten wurde mit Wasser ein gelbliches Oel gefällt, in welchem kleine feste Teilchen schwammen. Letztere wurden abgesaugt und mit Sodalösung in der Hitze behandelt. Die alkalische Lösung wurde schwach rötlich, die ungelösten weissen Krystalle wurden getrocknet und umkrystallisiert. Die erhaltene Menge war sehr gering. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 226° des Hexachlorbenzols. Das gelbe Oel wurde mit Wasserdampf destilliert. Im Destillationskolben blieb ein gelbes Harz zurück, welches 10% des Ausgangsmaterials betrug. Das übergetriebene Oel wurde mit Aether extrahiert und erstarrte nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers. Es war unverbrauchter Alkohol.

Die starke Harzbildung in fast sämtlichen Elektrolysen glaubte ich auf die intermediäre Bildung von p-Chlorbenzylalkohol zurückführen zu können, der unter Einfluss starker Säuren eine grosse Neigung zur Harzbildung aufweist. Allein der Erfolg der Elektrolyse des Parachlorbenzylalkohols macht diese Schlüsse unsicher. Trotz eines gewaltigen Stromüberschusses und rücksichtsloser Behandlung waren nur 10% des Alkohols verharzt, der grösste Teil war unverändert geblieben. Wenn Parachlorbenzylalkohol wirklich ein normales Produkt der Elektrolyse des p-Chlortoluols ist, so hätte man ihn bei anderen Versuchen, von p-Chlortoluol ausgehend auch finden müssen. Dass dies nie gelang scheint mir zu beweisen, dass der Alkohol normaler Weise nicht gebildet wird. Unter diesen Umständen hat aber auch der Nachweis der Entstehung von Hexachlorbenzol aus p-Chlorbenzylalkohol geringe Bedeutung.

V. Elektrolyse von Parachlorbenzaldehyd.

1. p-Chlorbenzaldehyd an Graphitanoden.

5 gr p-Chlorbenzaldehyd vom Schmelzpunkt 47,5° wurden in 120 cm^3 Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt war, gelöst und 50 cm^3 konz. Salzsäure zugefügt. Ich benützte Graphitstäbe als Anode und arbeitete ohne Diaphragma nach dem Ansatz 20 Cl auf ein Mol $C_6H_4Cl.CHO$. Nach Ausschalten des Stromes schwammen weisse Krystalle im Elektrolyten. Diese wurden abfiltriert und mit Natronlauge behandelt in der sie sich leicht auflösten, um beim Ansäuren wieder auszufallen. Sie zeigten den Schmelzpunkt 243° der p-Chlorbenzoësäure. Bei einem folgenden Versuche wurde auch ein Teil des unverbrauchten Aldehyds zurückgewonnen. Da die Oxydation von reinem p-Chlorbenzaldehyd durch den Luftsauerstoff nur eine ganz geringe ist, *Walter* und *Raetze*, J. prakt. Ch. (2) *65*. 260 (1902), so darf man wohl annehmen, dass hier der elektrolytische Sauerstoff die Oxydation bewirkt hat.

2. Parachlorbenzaldehyd an Platinanoden.

Ich löste 5 gr p-Chlorbenzaldehyd in 100 cm^3 Alkohol und mischte 20 cm^3 konz. Salzsäure hinzu. Als Anode benütze ich ein U-förmig gebogenes Platinrohr. Ich arbeitete hier mit einer Tonzelle; im Kathodenraum befand sich 2. n. Salzsäure. Ich benützte wieder einen Ansatz von 20 Atomen Cl auf ein Mol $C_6H_4Cl.CHO$. Der Elektrolyt wurde mit Wasserdampf behandelt. Im Kolben blieb ein braunes Harz zurück. Aus dem gelben Oel des Destillats krystallisierte p-Chlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 243°, und das übrige Oel erstarrte zu unverbrauchtem Aldehyd. Mit Natronlauge gekocht, nahm die Lösung eine ganz schwach rötliche Färbung an.

Also weder an Graphitanoden noch an Platinanoden liess sich aus dem Chlorbenzaldehyd Hexachlorbenzol darstellen; das einzige Oxydationsprodukt war p-Chlorbenzoësäure.

VI. Elektrolyse der Monochlorbenzoësäuren.

1. Orthochlorbenzoësäure.

1 gr o-Chlorbenzoësäure wurde in 250 cm^3 2. n. Salzsäure gelöst; als Anode verwandte ich ein Platinblech, und arbeitete nach dem Ansatz 10 Atome Cl auf 1 Mol $C_6H_1ClCOOH$.

Gleich von Anfang der Elektrolyse an war ein starker Chlorgeruch bemerkbar. Aus der Lösung erhielt ich 1 gr o-Chlorbenzoësäure unangegriffen zurück.

2. Parachlorbenzoësäure.

a) Zur Auflösung von 1 gr p-Chlorbenzoësäure mussten infolge ihrer Schwerlöslichkeit 600 cm^3 2. n. Salzsäure angewandt werden. Die Apparatur und die Bedingungen der Elektrolyse waren dieselben wie bei der Orthosäure. Aber auch hier wurde die Säure unangegriffen zurückgewonnen.

b) 1 gr p-Chlorbenzoësäure wurde in 150 cm^3 Alkohol gelöst und 50 cm^3 konz. Salzsäure beigemengt, sonst waren die Verhältnisse gleich wie unter a) beschrieben. Auch hier wurde nach Schluss der Elektrolyse die gesamte Säure zurückgewonnen.

Auf jeden Fall wird also das Hexachlorbenzol nicht durch Einwirkung von Chlor auf o- oder p-Chlorbenzoësäure gewonnen: Diese Stoffe sind die Endglieder einer Chlorierungs- und Oxydationsreihe, die mit dem Hexachlorbenzol nichts zu tun hat.

VII. Elektrolyse von Chloranil.

2 gr Chloranil werden in 280 cm^3 mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig gelöst und 80 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Ich chlorierte ohne Tonzelle an einer Platinanode mit 8 Atomen Chlor auf 1 Mol $C_6H_4O_2$. Der Elektrolyt enthielt aber nur unangegriffenes Chloranil, das sich in kochender Natronlauge völlig auflöste; Krystalle von Hexachlorbenzol wurden also nicht gebildet.

VIII. Elektrolyse von Hexachlorbenzol.

0,2 gr C_6Cl_6 wurden in 100 cm^3 Eisessig gelöst und 20 cm^3 verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Ich oxydierte ohne Tonzelle unter Zufuhr von 4 Sauerstoffatomen auf 1 Mol C_6Cl_6 und benützte eine Platinanode. Nach dem Fällen mit Wasser erhielt ich indes 0,2 gr Hexachlorbenzol zurück und beim Kochen mit Natronlauge konnte ich nicht die geringste Rotfärbung als Beweis der Anwesenheit von Chloranil beobachten.

IX. Elektrolytische Chlorierung von Nitrobenzol.

12 gr Nitrobenzol wurden in 60 cm^3 Alkohol gelöst und 20 cm^3 konz. Salzsäure zugegeben. Als Anode verwandte ich ein Platinblech. Die Temperatur blieb während des Verlaufes der Elektrolyse auf 25° C. Ich behandelte den Elektrolyten mit Wasserdampf. Es sammelte sich ein gelbliches Oel in der Vorlage, welches nach dem Ausäthern, Trocknen und Destillieren als unangegriffenes Nitrobenzol erkannt wurde. Dieser Versuch wurde nach dem Ansatz $NO_2.C_6H_5 + 2\,Cl$ ausgeführt. Ein Versuch mit vier Cl gab ebenfalls ein negatives Resultat. Nitrobenzol ist durch elektrolytisch entwickeltes Chlor wie durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff so schwer angreifbar, dass entweder gar keine Einwirkung oder dann völlige Zerstörung der Molekel eintritt.

X. Elektrolytische Oxydation von Parachlortoluol.

Ich wollte den Versuch machen, in Anlehnung an die Arbeiten von *K. Elbs*, Z. Elch. *2.* 522 (1896), der aus p-Nitrotoluol p-Nitrobenzylalkohol elektrolytisch gewann, aus p-Chlortoluol den entsprechenden Alkohol darzustellen.

1. Ich löste 6,5 gr Parachlortoluol in 60 gr Eisessig und fügte 7,5 gr konz. Schwefelsäure hinzu, ausserdem noch 3 gr Wasser. Als Anode diente ein Platindrahtnetz von 50 cm^2 Oberfläche. Eine Tonzelle schloss vom Kathodenraum ab, in welchem ein Bleiblech als Kathode diente; als Kathodenflüssigkeit verwandte ich Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,6. Die Stromdichte betrug 0.75 Amp/ 50 cm^2 Anodenfläche. Es entwich beständig während der Elektrolyse Sauerstoff, und so führte ich die dreifache Menge Elektrizität zu, als der Berechnung zur Bildung des Alkohols entspricht. Der Elektrolyt wurde mit Wasserdampf behandelt. Es ging eine stark nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit über, welche sich am Boden der Vorlage zu einem dichten Oele sammelte. Auch weisse Flocken schwammen im Destillate. Ich versetzte das Destillat mit Sodalösung und trieb abermals mit Wasserdampf über. Das Destillat wurde mit Aether extrahiert, getrocknet und der Aether abgedampft. Es hinterblieb eine weisse Krystallkruste, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 47,5° des p-Chlorbenzaldehydes zeigte.

Analyse des $C_6H_4Cl.CHO$

0,1788 Substanz lieferten 0,1839 gr Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
Cl = 25,44%	Cl = 25,24%

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und ich erhielt weisse Krystalle vom Schmelzpunkte 243°, welche reine p-Chlorbenzoësäure darstellten.

Die Oxydation war also bei diesem Versuch zu weit gegangen. Ich setze darum eine neue Elektrolyse an, indem ich statt drei Atomen Sauerstoff nur ein Atom Sauerstoff auf ein Mol C_7H_7Cl. einleitete.

2. Die Apparatur und der Verlauf des Versuches waren gleich wie beim eben Beschriebenen. Mit Wasser gefällt, erhielt ich aus 6,5 gr Ausgangsmaterial 3,5 Oel. Dasselbe wurde mit Sodalösung geschüttelt und ich erhielt dann aus der alkalischen Lösung durch Ansäuren geringe Mengen p-Chlorbenzoësäure. Das von der Säure befreite Oel wurde fraktioniert. Zuerst ging etwas unangegriffenes p-Chlortoluol über, dann p-Chlorbenzaldehyd und gegen 240° ein farbloses Oel, das sofort krystallisierte. Dieses zeigte nach wiederholtem Krystallisieren den Schmelzpunkt 106°. Leider erhielt ich diesen Körper nur in ganz geringer Menge. Er war chlorhaltig und sowohl in Natronlauge als in Säuren unlöslich.

Vergleich der Elektrolysen 1 und 2.

	Angw. Sbtz.	O-Entwicklung	p.-Cl-Toluol zrk.	p-Cl-Benzaldehyd	%	Körper Sm. 106°	p.-Cl. Benzoësäure	%
1.)	6,5 gr.	3 O	—	0,3 gr.	4,1	—	0,23 gr.	2,7
2.)	6,5 gr.	O	2,5 gr.	0,6 gr.	8,2	0,0037 gr.	gering	—

Den p-Chlorbenzylalkohol, den ich zu erhalten hoffte, konnte ich unter den beschriebenen Umständen nicht gewinnen. Die Oxydation des p-Nitrotoluols ist ein Ausnahmefall und vermutlich nur durch die Anwesenheit der Nitrogruppe bedingt.

XI. Elektrolytische Chlorierung des Benzols.

Bei den Versuchen, Benzol zu chlorieren, arbeitete ich in der Weise, dass ich auf 1 Grammaequivalent Benzol verschiedene Mengen Chlorionen zur Entladung brachte. Ich untersuchte die Elektrolysen bei denen 3, 6, 9 und 12 Chlor auf ein Mol Benzol zur Einwirkung kamen. Die Versuche wurden etwas anders ausgeführt als bei *Mühlhofer,* Diss. München (1905), S. 25.

Ich goss 78 gr Benzol in 120 cm^3 Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt war und fügte 20 cm^3 konz. Salzsäure hinzu. Es schwamm noch eine kleine Schicht ungelösten Benzols auf der Oberfläche des Elektrolyten. Eine kleine Tonzelle diente als Diaphragma. Ich verwandte ein Platinblech von 10 cm^2 Oberfläche als Anode. Als Kathodenflüssigkeit benützte ich 2. n. Salzsäure. Ich kühlte mit Wasser, das ich durch eine Bleischlange fliessen liess, welche zugleich als Kathode diente. Die Stromstärke betrug 8 Amp., die Anodenstromdichte also 0,8 Amp./cm^2. Die Temperatur im Anodenraum stieg auf 40°. Der Strom wurde am Abend ausgeschaltet und ich fand am andern Morgen weisse Krystalle in der Flüssigkeit schwimmen, die abgesaugt wurden. Am Boden der Tonzelle befand sich ein braunes Harz. Der Elektrolyt wurde abgegossen und mit Wasserdampf destilliert, und der Inhalt der Vorlage mit Aether extrahiert. Es schieden sich beim Verdunsten des Aethers weisse Nadeln und gelbe Blättchen ab. Beim Kochen mit Natronlauge, in welcher die gelben Blättchen mit roter Farbe löslich waren, blieben beim Filtrieren die weissen langen Nadeln zurück, die aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert wurden und den Schmelzpunkt 226° des Hexachlorbenzols aufwiesen. Aus den 78 gr Benzol liessen sich 0,4 gr C_6Cl_6 gewinnen.

Analyse des C_6Cl_6 aus Benzol.
0,1693 gr lieferten 0,5115 gr Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
Cl = 74,74%	Cl = 74,71%

Die rote alkalische Lösung des Chloranils wurde mit verdünnter Säure angesäuert und es fielen weisse Flocken aus, welche abfiltriert wurden. Ich löste sie nochmals in Lauge und liess sie wieder mit Säure ausfallen. Schliesslich wurden sie aus Benzol umkrystallisiert und ergaben den Schmelzpunkt 232°.

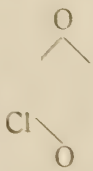
Eine Messerspitze dieses Produktes wurde mit wässriger Ferrichloridlösung gekocht und gab ein bräunliches Pulver, das abfiltriert und in Lauge gekocht, die rote Farbe der Chloranilsäure gab. Ich schloss daraus auf das Vorliegen des symmetrischen Tetrachlorhydrochinons.

Analyse des $C_6 Cl_4 0_2$.

0,1272 gr Substanz lieferten 0,2934 gr Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
Cl = 57,06 %	Cl = 57,23 %

Aus der am Boden der Tonzelle sich befindenden harzigen Substanz krystallisierten herbe gelbbraune Säulen. Sie wurden mechanisch aus dem Harz herausgelesen. In verdünnter Natronlauge waren sie beim Kochen unlöslich. Erst beim anhaltenden Kochen mit konz. Lauge lösten sie sich mit rotbrauner Farbe. Die wenigen Krystalle wurden in Aether gelöst und verschiedene Male daraus umkrystallisiert; der Schmelzpunkt stieg dabei zuerst auf 145°, dann auf 153° und schliesslich auf 158°.

Das 2,5 Dichlorchinon  schmilzt bei 161°.

Die oben beschriebene Schwerlöslichkeit in Lauge entspricht den Angaben von *Beilstein*. Da ich zu wenig von diesem Körper erhalten hatte, und ihn in späteren Versuchen nicht mehr aus der harzigen Masse isolieren konnte, so musste ich auf eine nähere Bestimmung verzichten.

Die Versuche mit mehr oder weniger Chlorentwicklung bei der Stromzufuhr, gebe ich am besten in einer Tabelle wieder.

Auf ein Grammaequivalent Benzol wurden entwickelt	3 Cl	6 Cl	9 Cl	12 Cl
Oel	wenig	—	—	—
Chloranil	—	0,15 gr.	0,7 gr.	0,5 gr.
Perchlorbenzol	wenig	0,05 gr.	0,01 gr.	0,01 gr.
Tetrachlorhydrochinon	—	wenig	—	—
Harz	viel	viel	viel	viel ca. 10 gr.

Bei diesen Versuchen wurden je 20 gr Benzol in 200 cm^3 mit Salzsäuregas gesättigten Eisessig gelöst und 40 cm^3 konz. Salzsäure beigefügt. Ein Platinrohr diente als Anode. Ich arbeitete mit einer Stromstärke von 4 Amp., also einer Stromdichte von 0,2 Amp./cm^2.

XII. Kurze Zusammenstellung der Resultate.

1. An Platinanoden entwickeltes Chlor wirkt auf aromatische Kohlenwasserstoffe viel energischer ein, als solches, das an Graphitelektroden entladen wird. Die Chlorierung durchläuft im Nu alle Chlorierungsstufen und bleibt erst bei der letzten stehen. Treten bei der Elektrolyse auch Oxydationsprodukte auf, so sind diese häufig vor weiterer Chlorierung geschützt, weil das entstandene Oxydationsprodukt selbst unter den vorhandenen Bedingungen nicht chlorierbar ist.

2. Elektrolytisch entwickeltes Chlor greift in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit fetter Seitenkette zuerst den Kern an, wie elektrolytisch entwickelter Sauerstoff. Diese Wirkung wird am einfachsten erklärt durch die Annahme, das atomare Halogen substituiere den Kern, und nur das molekulare im Licht die Seitenkette.

3. Die Art des Lösungsmittels, in welchem der zu chlorierende Körper sich befindet, scheint nicht von Einfluss auf die Art der Chlorierung zu sein. Als Lösungsmittel verwandter Alkohol wird selbst stark angegriffen und ganz zersetzt.

4. Die Temperatur scheint von untergeordnetem Einfluss auf die Chlorierung zu sein, entgegen der Meinung von *Schlüderberg*, C. *1*. 65. (1909).

5. Bei der elektrolytischen Chlorierung von Toluol entstehen zuerst o- und p-Chlortoluol in ungefähr gleicher Menge, dann greift die weitere Reaktion auf die Seitenkette über und bildet p-Chlorbenzylchlorid, p-Chlorbenzalchlorid und schliesslich Hexachlorbenzol und Chloranil.

6. Neben der Chlorierungsreaktion verläuft noch eine Oxydationsreihe, deren Produkte p-Chlorbenzaldehyd und p-Chlorbenzoesäure sind. Diese Reihe ist ohne Zusammenhang mit der Bildung von Hexachlorbenzol.

7. Bei der Chlorierung von Benzol, die ich mit Trennung von Anodenraum und Kathodenraum ausgeführt hatte, ist vermutlich ein gechlortes Hydrochinon das erste Produkt, das in zweiter Phase zum entsprechenden Chinon oxydiert wird. Sicher nachgewiesen habe ich Tetrachorhydrochinon und Chloranil, sehr wahrscheinlich gemacht 2,5-Dichlorhydrochinon. Ausser den sauerstoffhaltigen Körpern entsteht noch *Hexachlorbenzol* bei der elektrolytischen Chlorierung von gelöstem Benzol.

8. Die elektrolytische Chlorierung des Toluols und Benzols liefert nur eine geringe Ausbeute an wohl charakterisierbaren Stoffen, weil ein grosser Teil des Ausgangsmaterials unter Bildung unbekannter Produkte, oder Gemische verschiedener Produkte verharzt.

Vita.

Ich, Charles Stehelin, bin geboren am 26. August 1885 in Basel, als Sohn des Alfred Stehelin, Kaufmann in Basel und dessen Ehefrau Louise geb. Werlin. Nach Besuch der Primarschule, des untern und oberen Gymnasiums bestand ich im April 1905 die kantonale Maturitätsprüfung.

Seit Sommersemester 1905 widmete ich mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Basel, Genf und Giessen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich in Basel vom Sommersemester 1905 bis Wintersemester 1906/07 und vom Wintersemester 1909 bis zum Sommersemester 1914 die Vorlesungen und Praktika der Herren: A. L. Bernoulli, F. Fichter, Aug. Hagenbach, Ed. Hagenbach-Bischoff, K. Hübscher, W. J. Müller, R. Nietzki, J. Obermiller, H. Preiswerk, H. Rupe, C. Schmidt. In Genf hielt ich mich im Sommersemester 1907 auf und besuchte die Kurse von Herrn Prof. A. Pictet. An der Universität Giessen (Hessen) war ich vom Sommersemester 1908 bis Sommersemester 1909 und besuchte die Vorlesungen und Praktika der Herren: Beschke, Brand, Kaiser, Koenig, v. Liebig, Naumann.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. F. Fichter im chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt.

Ich erfülle die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. Fichter an dieser Stelle für die bewährten Ratschläge und für das Interesse, mit dem er meine Arbeit verfolgte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.